

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j

C 07 c

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Ki.:

12 g, 11/06

12 o, 14

12 ö, 21

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 642 938

Aktenzeichen:

P 16 42 938.2 (B 94792)

Anmeldetag:

4. Oktober 1967

Offenlegungstag:

19. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Friedrichsen, Wilhelm, Dr., 6700 Ludwigshafen;
Göhre, Otto, Dr., 6901 Wilhelmsfeld

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 2. 12. 1969

DT 1 642 938

Patentansprüche

1. Trägerkatalysatoren für Oxidationsreaktionen aus inerten, nichtporösen Trägermaterialien und einer darauf in dünner Schicht aufgebrachtten aktiven, Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Masse, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Masse im wesentlichen aus einer Mischung aus 1 bis 40 Gewichtsteilen Vanadinpentoxid und 60 bis 99 Gewichtsteilen Titandioxid sowie aus 0,01 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vanadinpentoxids und des Titandioxids (= 100%), Lithium- und/oder Zirkondioxid oder einer in Bezug auf Lithium bzw. Zirkon äquivalenten Menge einer anderen Lithium- oder Zirkonverbindung besteht, wobei der Gehalt an der Lithiumverbindung 10 Gew.% (bezogen auf Lithiumoxid) nicht übersteigen soll, und daß der Vanadinpentoxidgehalt in dem aus Trägermaterial und aktiver Masse bestehenden Trägerkatalysator 0,05 bis 3 Gew.% beträgt.
2. Trägerkatalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Lithiumoxid oder an einer äquivalenten Menge einer anderen Lithiumverbindung 0,01 bis 5 Gew.% der Gesamtmenge von Vanadinpentoxid und Titandioxid beträgt.
3. Trägerkatalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Zirkondioxid oder einer äquivalenten Menge einer anderen Zirkonverbindung 0,1 bis 50 Gew.% der Gesamtmenge von Vanadinpentoxid und Titandioxid beträgt.

4. Trägerkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Titandioxidmodifikation Anatas verwendet wird.
5. Trägerkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial die Form von Kugeln mit 4 bis 10 mm Durchmesser hat.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

M

Unsere Zeichen: O.Z. 25 145 Mi/Bb

Ludwigshafen am Rhein, den 3. Okt. 1967

Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren, die insbesondere für die Oxidation von aromatischen und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden geeignet sind.

Aus der französischen Patentschrift 1 480 078 sind Trägerkatalysatoren bekannt, die aus einem inerten, nichtporösen Trägermaterial und einer darauf in dünner Schicht aufgebrachtten aktiven Katalysatormasse bestehen, welche Vanadinpentoxid und Titandioxid enthalte.

Da diese Katalysatoren ihre optimale Wirkung trotz sonstiger hervorragender Eigenschaften erst nach einer gewissen Betriebsdauer erreichen, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die bekannten Katalysatoren so zu verbessern, daß sie ihr Wirkungsoptimum bereits kurz nach Beginn der betreffenden Oxidationsreaktionen erreichen.

Es wurden nun Trägerkatalysatoren aus inerten, nichtporösen Trägermaterialien und einer darauf in dünner Schicht aufgebrachtten aktiven, Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden

1642938

Masse mit den gewünschten Eigenschaften gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die aktive Masse im wesentlichen aus einer Mischung aus 1 bis 40 Gewichtsteilen Vanadinpentoxid und 60 bis 99 Gewichtsteilen Titandioxid sowie aus 0,01 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vanadinpentoxids und des Titandioxids (= 100 %), Lithium- und/oder Zirkondioxid oder einer in Bezug auf Lithium oder Zirkon äquivalenten Menge einer anderen Lithium bzw. Zirkonverbindung besteht, wobei der Gehalt an Lithium 10 Gew.% (bezogen auf Lithiumoxid) nicht übersteigen soll, und daß der Vanadinpentoxidgehalt in dem aus Trägermaterial und aktiver Masse bestehenden Trägerkatalysator 0,05 bis 3 Gew.% beträgt.

Bevorzugt werden hierunter solche Katalysatoren, in denen der Gehalt des Lithiumoxids 0,01 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.% und/oder der Gehalt des Zirkondioxids 0,1 bis 50 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% beträgt, wobei diese Oxide ebenfalls definitionsgemäß durch äquivalente Mengen anderer Lithium- oder Zirkonverbindungen ersetzt sein können.

Geeignete Lithiumverbindungen sind neben Lithiumoxid u.a. Lithiumhydroxid, die Lithiumhalogenide, Lithiumcarbonat, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat, Lithiumphosphate, Lithiumformiat, Lithiumacetat und Lithiumoxalat oder Mischungen dieser Verbindungen.

Als Zirkonverbindungen kommen neben Zirkondioxid z.B. die Zirkonhalogenide, die Zirkonoxyhalogenide, Zirkonsulfat, Zirkonformiat, Zirkonoxalat und Zirkonacetat in Betracht.

1642938

Nach den bisherigen Beobachtungen hat lediglich das Lithium bzw. das Zirkon einen Einfluß auf die Eigenschaften des Katalysators, nicht dagegen die Anionen in diesen Verbindungen, die unter den Bedingungen der Oxidationsreaktionen ohnehin größtenteils in die Oxide übergehen. In der Wahl dieser Anionen der Lithium- bzw. Zirkonsalze hat man daher praktisch freie Hand.

Die bevorzugte Modifikation des Titandioxids ist Anatas.

Als Trägermaterialien eignen sich nichtporöse inerte Stoffe wie Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Rutil, Silikate wie Aluminium-, Magnesium-, Zirkon- und Cersilikat oder Tonerde und zwar jeweils in kristallinem, amorphem oder gesintertem Zustand. Die Porösität der Trägermaterialien soll vorzugsweise einer inneren Oberfläche entsprechen, die nicht größer ist als $3 \text{ m}^2/\text{g}$. insbesondere nicht größer als $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Besonders zweckmäßig ist es, das Trägermaterial in Form von Körnern, Kegeln, Pillen, Ringen und dergleichen, vor allem in Form von Kugeln zu verwenden, wobei die Kugeln einen Durchmesser von 4 bis 10 mm haben. Die Schichtdicke der aktiven Masse auf dem Trägermaterial soll bevorzugt 0,01 bis 3,00 mm betragen.

Neben den für die aktive Katalysatormasse erfindungswesentlichen Bestandteilen Vanadinpentoxid, Titandioxid und der Lithium- und/oder der Zirkonverbindung kann diese in untergeordneten Mengen - etwa bis zu 15 Gew.% des Gehaltes an Vanadinpentoxid und Titandioxid (= 100 %) - andere Stoffe enthalten, z.B. Verbindungen des Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinns, Silbers, Kupfers, Aluminiums, Chroms, Molybdäns, Wolframs, Iridiums, Niobs, Arsens, Antimons oder Phosphors, vorzugsweise in Form der Oxide.

109821/1888



Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren kann man sich verschiedener, an sich bekannter Verfahren bedienen, etwa indem man eine wäßrige, gegebenenfalls mit Verdickungsmitteln wie Alginaten oder Polyacrylaten versehene Suspension der Komponenten für die aktive Masse auf das Trägermaterial aufbringt, z.B. durch inniges Vermischen in einer Dragiertrommel bei 150 bis 500°C, vorzugsweise 250 bis 500°C. Hierbei läßt sich die Benetzbarkeit des Trägermaterial häufig erhöhen, wenn die Suspension noch organische wasserlösliche Flüssigkeiten wie Alkohole oder Dimethylformamid enthält. Ferner kann die Haftfestigkeit zwischen aktiver Katalysatormasse und Trägermaterial verbessert werden, wenn man letzteres anätzt, z.B. mit Flußsäure oder Fluorwasserstoff abgebenden Verbindungen wie Ammoniumfluorid. Auch Zusätze von Harnstoff, Thioharnstoff oder Ammonrhodanid zur aufzubringenden aktiven Masse üben einen günstigen Effekt auf die Haftfestigkeit der aktiven Masse auf dem Trägermaterial aus.

Zur Darstellung der aktiven Masse ist es nicht erforderlich, von Vanadinpentoxid oder Titandioxid auszugehen. Vielmehr kann man hierzu die entsprechende Menge eines Salzes, z.B. des Oxalates verwenden und das Vanadinpentoxid bzw. Titandioxid alsdann im beschichteten Trägermaterial durch Luftoxidation bei Temperaturen von 350 bis 600°C, insbesondere bis 550°C hieraus entwickeln.

Eine andere Möglichkeit, das Trägermaterial mit der aktiven Masse zu versehen, besteht darin, deren Bestandteile bei 150 bis 500°C aus der Schmelze einer organischen Substanz, z.B. Ammonrhodanid in einer Dragiertrommel auf das Trägermaterial aufzubringen und den Katalysator sodann im Luftstrom zu erhitzen, wobei die or-

ganische Substanz sich verflüchtigt oder verbrannt und wobei gegebenenfalls das Vanadinpentoxid und das Titandioxid entwickelt wird, sofern man von anderen Verbindungen des Vanadins oder Titans als den Oxiden ausgegangen ist.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren eignen sich für die Beschleunigung und Lenkung von organischen Oxidationsreaktionen, vor allem für die Oxidation von aromatischen oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden. Besondere gróßtechnische Bedeutung haben diese Katalysatoren für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin oder o-Xylol sowie ferner für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Benzol, Butenen oder Butadien oder für die Herstellung von Pyromellithsäureanhydrid aus Durol.

Die Durchführung der Oxidationsreaktionen kann in üblicher Weise wie bei Verwendung herkömmlicher Katalysatoren erfolgen, also durch Überleiten eines gasförmigen Gemisches aus dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen wie Luft über den Trägerkatalysator, vorteilhaft im Röhrenofen, bei normalem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen zwischen 350 und 450°C. Die Katalysatoren können auch im Wirbelbett verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind besonders langlebig und zeichnen sich dadurch aus, daß sie schon kurz nach Beginn der damit durchgeführten Oxidationsreaktionen ihr Wirkungsoptimum erreichen.

Beispiel 1

Man besprüht 2500 g Magnesiumsilikatkugeln von 6 mm Durchmesser in einer auf 300°C erhitzten Dragiertrommel mit 400 g einer wässrigen Suspension, die aus Wasser, 42,5 g Formamid, 18,7 g Oxalsäure, 8,5 g Vanadinpentoxid, 133 g Anatas und 0,3 g Lithiumacetat (entspricht 0,15 g Lithiumoxid) hergestellt wurde. Der Anteil der nichtflüchtigen aktiven Bestandteile der Katalysatormasse beträgt demnach rund 142 g, wovon 103 g von den Kugeln aufgenommen wurden. Der Anteil der aktiven Masse im Trägerkatalysator beträgt 3,9 Gew.% und der Anteil des Vanadinpentoxids etwa 0,24 Gew.%. Der Lithiumoxidgehalt beträgt rund 0,13 Gew.% des Gehaltes an Vanadinpentoxid und Titandioxid und die mittlere Schichtdicke der Katalysatormasse auf den Kugeln beträgt ungefähr 0,05 mm.

Nach dem Dragieren wurde dieser Trägerkatalysator 1 Stunde lang im Luftstrom auf 450°C erhitzt, wonach er gebrauchsfertig war.

Der folgende Versuch veranschaulicht die Aktivität dieses Trägerkatalysators:

Durch ein mit dem Trägerkatalysator dicht beschicktes Rohr von 25 mm Durchmesser und 3 m Länge leitet man stündlich bei 400°C ein Gemisch aus 2000 l Luft und 83 g dampfförmigem o-Xylol von 98%iger Reinheit.

Hieraus erhält man Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid im Gewichtsverhältnis 1 : 0,059 und zwar in einer Gewichts-
ausbeute, auf die Menge von reinem o-Xylol (= 100 %) berechnet,

von 108,3 % am ersten Tag und von 111,0 % vom zweiten Tag an konstant bleibend. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich mit einem lithiumfreien Katalysator vergleichbarer Beschaffenheit erst am 15. Tag ein.

Beispiel 2

Man stellt einen Trägerkatalysator auf die in Beispiel 1 angegebene Weise her, ersetzt die 0,3 g Lithiumacetat jedoch durch 0,58 g Zirkondioxid. Der Zirkondioxidgehalt beträgt hierbei etwa 0,4 % des Vanadinpentoxid- und des Titandioxidgehaltes.

Die mit diesem Katalysator erzielbare Ausbeute an Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol beträgt unter den in Beispiel 1 geschilderten Versuchsbedingungen 109,2 % am ersten Tag und 111,5 % vom zweiten Tag an. Mit einem entsprechenden zirkonfreien Katalysator wird der Wert 111,0 % erst nach 2 Wochen erreicht.